



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C11D 3/386, 3/395, 3/39, 3/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/54282 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Dezember 1998 (03.12.98)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02920		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Mai 1998 (18.05.98)					
(30) Prioritätsdaten: 197 21 886.5 26. Mai 1997 (26.05.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).					
(72) Erfinder; und					
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WEISS, Albrecht [DE/DE]; Forellenvogel 37, D-40764 Langenfeld (DE). PEGELOW, Ulrich [DE/DE]; Benrodestrasse 33, D-40597 Düsseldorf (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). GROTHUS, Maria [DE/DE]; Sandgasse 1 a, D-61169 Friedberg (DE). LIPHARD, Maria [DE/DE]; Hülsebergstrasse 19, D-45279 Essen (DE).					
(54) Title: BLEACHING SYSTEM					
(54) Bezeichnung: BLEICHSYSTEM					
(57) Abstract					
The invention relates to a bleaching system comprising an enzyme producing hydrogen peroxide and a transition metal compound. The inventive system is characterized in that an enzyme producing hydrogen peroxide from atmospheric oxygen is covalently bonded to the transition metal compound.					
(57) Zusammenfassung					
Es wird ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung beansprucht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.					

- 1 -

Bleichsystem

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung sowie die Verwendung dieses System als Bleichkomponente den Wasch- und Reinigungsmitteln.

Enzymatische Bleichzusammensetzungen, die ein Wasserstoffperoxid-bildendes System enthalten, sind aus dem Stand der Technik gut bekannt. Zum Beispiel werden solche in den Patentanmeldungen EP 553 608, EP 553 607, EP 538 228, EP 537 381 und DE 20 64 146 beschrieben.

Derartige enzymatische Bleichzusammensetzungen können beispielsweise in Waschmittelformulierungen zum Waschen von Textilien eingesetzt werden, worin eine möglichst hohe Bleichwirkung bei niedriger Temperatur erwünscht ist. In der Waschlauge katalysieren die Enzyme die Reaktion zwischen dem gelösten Sauerstoff und dem Substrat.

Um eine gute Bleichwirkung bei niedrigen Temperaturen, z.B. zwischen 15 und 55 °C, zu erreichen, wird üblicherweise ein Bleichaktivator eingesetzt. Einer der am häufigsten eingesetzte Bleichaktivator ist Tetraacetylenthylendiamin (TAED), das durch Reaktion mit dem Wasserstoffperoxid Peressigsäure bildet, wobei die Peressigsäure das eigentliche Bleichmittel ist.

Für die Verwendung von derartigen bleichmittelhaltigen, enzymatischen Tensidzusammensetzungen ist es jedoch wichtig, daß sie im wesentlichen keine Katalase enthalten, da Katalase die Zersetzung des durch das Enzym gebildeten Wasserstoffperoxid katalysiert. Daher sollte die Oxidase und auch andere Enzyme im System sorgfältig gereinigt werden, was die Kosten für die Enzyme erheblich erhöht.

Aus ökonomischen Erwägungen werden Oxidasen in möglichst geringen Konzentrationen eingesetzt. Niedrige Oxidase- bzw. Peroxidasekonzentrationen führen jedoch auch zu einer geringeren Wasserstoffperoxidbildung und daher zu einer geringen Bleichleistung.

Bleichkatalysatoren in Form von Übergangsmetallkomplexen, beispielsweise von Mangan (Mn) und/oder Eisen (Fe) sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 544 519 und EP 0 549 272 beschrieben. In Kombination mit Wasserstoffperoxid bilden sie ein sehr starkes Oxidationssystem.

Diese Übergangsmetallkomplexe haben jedoch den Nachteil, daß sie nicht nur die bleichbaren Anschmutzungen sondern auch den Farbstoff zerstören, der sich auf der Faser befindet. In einigen Fällen kann es auch zur Zerstörung der Faser, zu sogenanntem Lochfraß, kommen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das bei tiefer Temperatur ohne externe Zugabe von Sauerstoffträgern wirksam ist und mit bleichbaren Anschmutzungen, die sich auf der Faser oder in der Waschflotte befinden, reagiert und so zur Zerstörung der Anschmutzungen führt. Auch sollte das Bleichsystem zwar mit freien, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffmolekülen reagieren, die Farbe auf dem Textil sollte jedoch erhalten bleiben, d.h. eine Reaktion mit auf dem Textil befindlicher Farbe oder mit der Textilfaser sollte vermieden werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung des Bleichsystems als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln und zur Inhibierung der Farübertragung bei der Anwendung derartiger Mittel. Noch ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung des Bleichsystems in Desinfektionsmitteln.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß mit dem erfindungsgemäßen Bleichsystem bei niedrigen Waschtemperaturen, insbesondere zwischen 15 und 55 °C, sehr gute Bleichleistungen erhalten werden. Das Bleichsystem bildet kontinuierlich H₂O₂ und erbringt somit eine gleichmäßige Bleichleistung, ohne daß es zu Faserschädigungen kommt. Es reagiert zwar mit den bleichbaren Anschmutzungen auf der Faser und in der Waschflotte und auch mit freien, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffmolekülen, aber nicht mit auf dem Textil befindlichen Textilfarbstoffen.

Bei höheren Temperaturen ist das System aufgrund der thermischen Enzymlabilität im wesentlichen nicht aktiv. Aufgrund der hohen Löslichkeit des erfindungsgemäßen enzymatischen Systems können Ablagerungen auf den Fasern minimiert werden. Ablagerungen des an das Enzym gebundenen Metallkomplexes auf einem Wäschestück wurden nicht festgestellt.

Die erfindungsgemäß in an das Enzym gebundener Form eingesetzten Übergangsmetallverbindungen sind vorzugsweise Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- und/oder Molybdän-Verbindungen, da mit diesen Verbindungen die Bleichreaktion besonders gut und innerhalb bestimmter Grenzen kontrollierbar ist.

Beispiele für derartige Bleichkatalysatorverbindungen sind Mangan-Komplexe, wie sie in den US-amerikanischen Patenten US 5,246,621 und US 5,244,594 beschrieben sind. B vorzugte Beispiele dieser Komplexe sind Mn^{IV}₂(μ-O)₃(1,4,7-

- 4 -

Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan₂-(PF₆)₂, Mn^{III}₂(μ-O),(μ-OAc)₂(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan)₂-(ClO₄)₂, Mn^{IV}₄(μ-O)₆(1,4,7-Triazacyclonan)₄-(ClO₄)₂, Mn^{III}Mn^{IV}₄(μ-O),(μ-OAc)₂(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan)₂-(ClO₄)₃ und deren Gemische. Andere Beispiele für Übergangsmetallverbindungen sind in der europäischen Patentanmeldung EP 0 549 272 beschrieben.

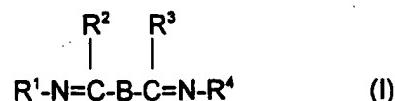
Weitere geeignete Verbindungen enthalten als Liganden 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan, 1,2,4,7-Tetramethyl-1,4,7-triazacyclonan und deren Gemische.

Weitere geeignete Übergangsmetallverbindungen sind in den US-amerikanischen Patenten US 4,246612 und US 5,227,084 beschrieben.

Im US-amerikanischen Patent US 5,194,416 werden mononukleare Mangan(IV)-Komplexe offenbart, wie Mn(1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan)(OCH₃)₃-(PF₆).

Ferner sind wasserlösliche Mangan(II)-, -(III)-, und (IV)-Komplexe geeignet, worin der Ligand eine Carboxylat-Polyhydroxy-Verbindung mit mindestens drei aufeinanderfolgenden C-OH-Gruppen ist, wie Verbindungen mit Sorbitol, Iditol, Dulcitol, Mannitol, Xylitol, Arabitol, Adonitol, meso-Erythritol, meso-Inositol, Lactose und deren Gemischen als Liganden.

Ein geeigneter Übergangsmetallkomplex mit Mn, Co, Fe oder Cu als Übergangsmetalle und einem nicht-(makro)-cyclischen Liganden wird im US-amerikanischen Patent US 5,114,611 beschrieben. Der Ligand hat die allgemeine Formel:



worin R¹, R², R³ und R⁴ ausgewählt sein können aus H, substituierten Alkyl- und Arylgruppen, so daß jedes R¹-N=C-R² und R³-C=N-R⁴ einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden. Dieser Ring kann substituiert sein. B ist eine brückenbildende Gruppe aus O, S, CR⁵R⁶, NR⁷ und C = O, worin R⁵, R⁶ und R⁷ H, substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppen sein können. Bevorzugte Liganden sind Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol und Triazol-Ringe. Ggf. können die Ringe mit Substituenten wie Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen und Nitro substituiert sein. Ein besonders bevorzugter Ligand ist 2,2'-Bispyridylamin. Von den in der US 5,114,611 beschriebenen Übergangsmetallkomplexe sind Co-, Cu-, Mn-, Fe-Bispyridylmethan- und Bispyridylamin-Komplexe bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Komplexe sind Co(2,2'-Bispyridylamin)Cl₂, Di(isothiocyanato)bispyridylamin-Cobalt(II), Tris-dipyridylamin-Cobalt(II)-perchlorat, Co(2,2'-Bispyridylamin)₂O₂ClO₄, Bis-(2,2'-bispyridylamin) Kupfer(II)-perchlorat, Tris(di-2-pyridylamin)-Eisen(II)-perchlorat und deren Gemische.

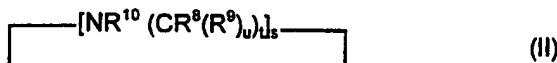
Weitere Beispiele sind Mn-Glyconat, Mn(CF₃SO₃)₂, Co(NH₃)₅Cl₃ und zweikernige Mn-Komplexe mit Tetra-N-zähnigen und Bi-N-zähnigen Liganden, wie N₄Mn^{III}(μ-O)₂Mn^{IV})⁺ und [Bipy₂Mn^{III}(μ-O)₂Mn^{IV}Bipy₂]- (ClO₄)₃.

Andere Bleichkatalysatoren sind beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 408 131 (Katalysatoren auf Basis von Cobalt-Komplexen), EP 0 384 503 und EP 0 306 089 (Metall-Porphyrin-Katalysatoren), im US-Patent US 4,728,455 (Mangan-Katalysator mit mehrzähnigem Liganden), dem US-Patent US 4,711,748 und der europäischen Patentanmeldung EP 0 224 952 (Mangan absorbiert auf Alumiosilikat), im US-Patent US 4,601,845 (Alumosilikat-Träger mit Mangan und Zink- oder Magnesiumsalz), US-Patent US 4,626,373 (Mangan/Ligand Katalysator), US-Patent US 4,119,557 (Eisenkomplex-Katalysator), dem deutschen Patent DE 20 54 019 (Cobalt-Chelat-Katalysator), dem kanadischen Patent CA 866 191 (Übergangsmetallhaltige Salze), dem US-Patent US 4,430,243 (Chelatkomplexe mit Mangankationen und nicht-

- 6 -

katalytischen Metall-Kationen) und dem US-Patent US 4,728,455 (Mangan-Gluconat-Katalysator n) beschrieben.

Als weitere Übergangsmetallverbindungen haben sich solche Komplexverbindungen als geeignet erwiesen, die als Liganden eine makrocyclische organische Verbindung der Formel (II) aufweisen

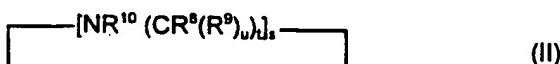


worin

t eine ganze Zahl 2 oder 3, s eine ganze Zahl von 3 bis 4 und u Null oder 1 ist, R⁸, R⁹ und R¹⁰ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe H; Alkyl, Aryl, substituiertes Alkyl oder Aryl.

Die voranstehend genannten Liganden können durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise von K. Wieghardt et al, Inorganic Chemistry 1982, 21, S. 3086 ff. beschrieben werden.

Ein anderer bevorzugter Ligand L enthält zwei Liganden mit der Formel (III).



worin t, s, u, R⁸ und R⁹ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, und R¹¹ ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, mit der Maßgabe, daß mindestens eine brückenbildende Einheit R¹² durch eine R¹¹-Einheit aus jedem Liganden gebildet wird, wobei R¹² die Gruppe (CR¹³R¹⁴)_n-D_p(CR¹³R¹⁴)_m, worin p Null oder 1 ist, D ausgewählt ist aus einem Heteroatom, wie Sauerstoff und NR¹⁵ oder Teil eines ggf. substituierten, aromatischen oder gesättigten mononuklearen oder heteronuklearen Ring ist,

wenn N ein ganze Zahl von 1 bis 4 ist, m eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß n + m < 4 ist, wobei R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, NR¹⁶ und OR¹⁷, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, und jedes von R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl.

Ein Beispiel eines bevorzugten Liganden dieses Typs ist 1,2-bis-(4,7-Dimethyl-1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethan, ([EB(Me₃TACN)₂]).

Die voranstehend genannten Liganden können wie von K. Wieghardt et al in Inorganic Chemistry, 1985, 24, S. 1230 ff. und J Chem Soc, Chem Comm, 1987, S. 886, oder durch einfache Abänderungen dieser Synthese hergestellt werden.

Die Liganden können auch in Form ihrer Säuresalze, wie der HCl- oder H₂SO₄-Salze, beispielsweise als 1,4,7-Me₃TACN-Hydrochlorid. Ggf. können die Eisen- und/oder Mangan-Ionen separat oder in einem einzelnen Produkt zusammen dem Liganden zugegeben werden.

Die Eisen- oder Mangan-Ionen können als wasserlösliches Salz wie als Eisen- oder Mangannitrat, -chlorid, -sulfat oder -acetat, oder als Koordinationsverbindung, wie als Manganacetylacetonat vorliegen. Vorzugsweise werden solche Eisen- und/oder Manganverbindungen eingesetzt, aus denen der Übergangsmetallkomplex schnell gebildet werden kann.

In einer anderen Ausführungsform kann der Bleichkatalysator auch in Form von 1-, 2- oder vierkernigen Mangan- oder Eisenkomplexen vorliegen. Bevorzugte einkernige Komplexe haben die allgemeine Formel (IV):



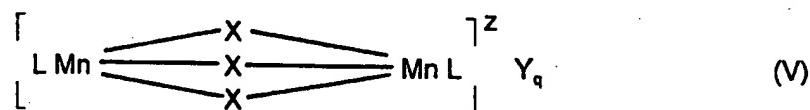
(IV)

worin Mn Mangan in der Oxidationsstufe II, III oder IV ist, X jeweils ein Koordinations-Ligand darstellt, der unabhängig ausgewählt sein kann aus UR", worin R" ein C₁- bis C₂₀-Rest ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe von Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl und deren Kombinationen, wobei diese ggf. substituiert sein können, oder mindestens 2 R"-Reste können miteinander verbunden sein, um so ein Brückenglied zwischen den beiden Sauerstoffatomen zu bilden, die mit dem Mangan, Cl⁻, Br⁻, J⁻, F⁻, NCS⁻, N₃⁻, J₃⁻, NH⁺, OH⁻, O₂²⁻, HOO⁻, H₂O, SH, CN⁻, OCN⁻, SO₄²⁻, R¹⁸COO⁻, R¹⁸SO₄²⁻, RSO₃⁻ und R¹⁸CO⁻, worin R¹⁸ ausgewählt ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl und R¹⁹COO⁻, worin R¹⁹ ausgewählt ist aus Alkyl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, P ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, Z bedeutet die Ladung des Komplexes und ist eine ganze Zahl, die positiv, Null oder negativ sein kann, Y ist ein einwertiges oder mehrwertiges Gegenion, das zur Ladungsneutralität führt, wobei die Tip dieses Gegenions von der Ladung Z des Komplexes abhängt, U = Z/[Ladung Y].

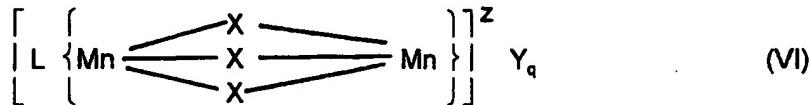
und L ist ein Ligand, der Formel (1), wie sie oben definiert wurde.

Diese einkernigen Komplexe werden außerdem in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 544 519 und EP 0 549 272 beschrieben.

Bevorzugte mehrkernige Komplexe weisen die im folgenden wiedergegebenen Formeln V oder VI auf



- 9 -



worin Mn jeweils unabhängig voneinander die Oxidationsstufe III oder IV aufweisen und L, X, Y, z und q die in den Formel I bis III genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugte zweikernige Mangankomplexe sind solche, worin X jeweils unabhängig ausgewählt ist aus CH_3COO^- , O_2^{2-} und O_2^- und besonders bevorzugt solche, worin das Mangan in der Oxidationsstufe IV vorliegt und X O_2^- bedeutet. Beispiele für derartige Liganden sind:

- i) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2 (\mu\text{-O})_3 (1,4,7\text{-Me}_3\text{TACN})_2] (\text{PF}_6)_2$
- ii) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2 (\mu\text{-O})_3 (1,2,4,7\text{-Me}_4\text{TACN})_2] (\text{PF}_6)_2$
- iii) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2 (\mu\text{-OAc})_2 (\mu\text{-O}) (1,4,7\text{-Me}_3\text{TACN})_2] (\text{PF}_6)_2$
- iv) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2 (\mu\text{-O}) (\mu\text{-OAc})_2 (1,2,4,7\text{-Me}_4\text{TACN})_2] (\text{PF}_6)_2$
- v) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2 (\mu\text{-O})_2 (\mu\text{-O}_2^-) (1,4,7\text{-Me}_3\text{TACN})_2] (\text{PF}_6)_2$
- vi) $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}} (\mu\text{-O})_2 (\mu\text{-OAc}) (\text{EB-(Me}_3\text{TACN)}_2)] (\text{PF}_6)_2$

und beliebige weitere Komplexe mit anderen Gegenionen als SO_4^{2-} , ClO_4^- , etc.

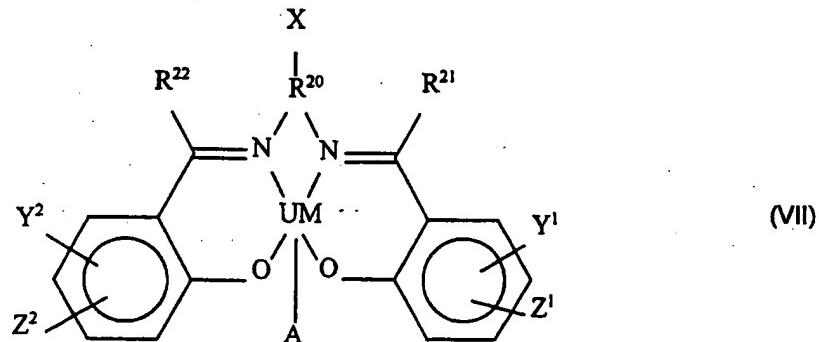
Andere zweikernige Komplexe diesen Typs, ihre Herstellung und Verwendung wird im Einzelnen in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397 und EP 0 458 398 beschrieben.

Ein Beispiel für einen vierkernigen Komplex ist:



Als weitere Übergangsmetallverbindungen sind die sogenannten Salen-Komplexe mit der folgenden Formel (VII) geeignet

- 10 -



in der

- UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,
- R²⁰ für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R²⁰ der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
- X für -H, -OR²³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht,
- R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
- Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen,
- Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen,
- M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und
- A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (VII) gehören solche, in denen R²⁰ eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit

4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

Zu den elektronenverschiebenden Substituenten Y^1 und Y^2 in Formel (VII) gehören die Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxgruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigtkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, lineare oder verzweigtkettige Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen die Substituenten Y^1 und Y^2 in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (VII) gehören solche, bei denen Y^1 und Y^2 identisch sind.

Zu den Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R^1 , R^2 und R^3 , gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (VII) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (VII) können nach im Prinzip bekannten Verfahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd oder entsprechenden Ketonen (wenn R^{21} und/oder R^{22} ungleich Wasserstoff), welche

- 12 -

gegebenenfalls die oben definierten Substituenten Y¹, Y², Z¹ und/oder Z² trägt, mit Diaminen H₂N-R²⁰-NH₂ und der Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Übergangsmetallsalzen hergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 0 630 694 oder von B. B. De, B. B. Lohraj, S. Sivaram und P. K. Dhal in *Macromolecules* 27 (1994), 1291-1296 beschrieben worden ist.

Die enzymatische Basis für das erfindungsgemäße enzymatische Wasserstoffperoxid-bildende System kann aus verschiedenen derartigen Systemen ausgewählt werden, wie sie bereits aus dem Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise können eine Amin-Oxidase und ein Amin, eine Aminosäure-Oxidase und eine Aminosäure, Cholesterol-Oxidase und Cholesterolharnsäure-U-Oxidase und Harnsäure oder Xanthin-Oxidase und Xanthin eingesetzt werden.

Bevorzugt sind jedoch Kombinationen einer C₁-C₄-Alkanol-Oxidase, Glucose-Oxidase, Cholin-Oxidase und einen entsprechenden Alkanol, wobei Eethanol-Oxidase und Ethanol sowie Glucoseoxidase, die im Alkalischen aktiv sind, besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ethanol-Oxidasen sind solche, die aus einem Katalase-negativen Stamm von *Hansenula Polymorpha* (siehe beispielsweise EP 0 244 920), isoliert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden trägerfixierte Enzyme eingesetzt. Die Enzyme können in bekannter Weise auf beliebigen Trägern fixiert vorliegen. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxid, titanaktiviertes Glas, synthetische Harze, Silikagel, Gläser, Cellulose und Cellulosederivate, Stärkederivate, Holzspäne, Siliciumdioxid oder organische Polymere, wie Polyurethane usw. in Frage.

Erfindungsgemäß ist der Übergangsmetallkomplex über eine kovalente Verbindung an das Enzym gebunden. Die kovalente Bindung erfolgt

vorzugsweise über reaktive Gruppen, die sich an der Oberfläche der Enzyme und an den Komplexliganden befinden. Reaktive funktionelle Gruppen an den Enzymen sind beispielsweise α -und ϵ -Aminogruppen, Carboxy-, Hydroxy- und Sulfhydryl-, Imidazol- und phenolische Gruppen, wobei Aminogruppen, Hydroxygruppen und Sulfhydrylgruppen besonders geeignet sind. Sollten die eingesetzten Enzyme nicht über derartige Gruppen verfügen, so ist es möglich, die Oberfläche in an sich bekannter Weise durch Proteinengineering zu modifizieren, beispielsweise durch Austausch von geeigneten Aminosäuren an der Oberfläche der Enzyme entsprechend funktionalisierte Aminosäuren einzuführen, an die der Metallkomplex kovalent gebunden werden kann. Die reaktiven Gruppen an den Enzymen werden direkt mit geeigneten reaktiven Gruppen am Übergangsmetallkomplex verknüpft. Als reaktive Gruppen am Übergangsmetallkomplex sind insbesondere OH-, NH₂-, COOH- und (-S)-Gruppen geeignet, wobei NH₂- und COOH-Gruppen bevorzugt sind. Die Verknüpfung zwischen dem Enzym und dem Übergangsmetallkomplex kann gemäß Verfahren durchgeführt werden, wie sie aus der Enzymtechnologie zur Immobilisierung von Enzymen bekannt sind (vgl. Römpf, Biotechnologie, S. 388, Stichwort: Immobilisierung, mit weiteren Literaturhinweisen; „Industrielle Enzyme“, Heinz Ruttloß, 1994, Behr's Verlag; Industrial Enzymology, 2. Aufl., 1994, S. 269 - 272, Godfrey & West). Gegebenenfalls können das Enzym und der Metallkomplex in über einen Abstandshalter, einen sogenannten Spacer, wie er auch bei der Enzymimmobilisierung eingesetzt wird, verbundener Form verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfundungsgemäße Bleichsystem aus Oxidase und Metallverbindung eine Oberflächenladung auf, die in der Nähe der Metallverbindung positiv ist. Durch eine derartige Ladungsverteilung kann die Dimerisierung über Metallverbindungen vermieden werden. Hinzu kommt, daß dadurch die Bindung bzw. Anreicherung der bleichbaren Anschmutzungen verbessert werden kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche des Enzyms in an sich bekannter Weise durch Protein-engineering modifiziert. Dadurch ist es einerseits möglich, die Verbindung zu stabilisieren und somit die Dimerisierung oder weitergehende Aggregierungen, zu verhindern und andererseits das Bleichen der bleichbaren Anschmutzungen zu optimieren, insbesondere die Spezifität zu Schmutz unter Berücksichtigung der Gewebeschonung zu optimieren.

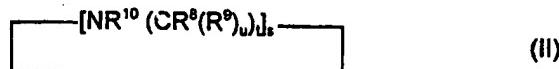
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des voranstehend beschriebenen Bleichsystems als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Universalwaschmitteln für Textilien, und zur Inhibierung der Farübertragung bei der Textilwäsche.

Diese Wasch- oder Reinigungsmittel können als weitere Bestandteile alle in derartigen Mitteln üblichen Komponenten enthalten, wie z.B. anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside, anorganische und organische Gerüstsubstanzen, Hilfsmittel wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Salze etc.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, daß das Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält. Das Bleichsystem, bestehend aus derivatisiertem Enzym und Enzymsubstrat, kann in den Mitteln in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein.

Patentansprüche

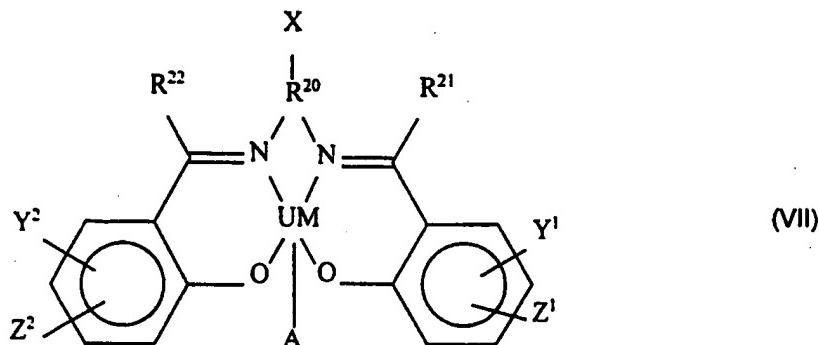
1. Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.
2. Bleichsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallverbindung als Liganden L eine makrocyclische organische Verbindung der Formel (II) enthält,



worin

t eine ganze Zahl 2 oder 3, s eine ganze Zahl von 3 bis 4 und u Null oder 1 ist, R¹, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe H; Alkyl, Aryl, substituiertes Alkyl oder Aryl.

3. Bleichsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallverbindungen Salen-Komplexe mit der folgenden Formel (VII) eingesetzt werden



in der

UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,

R²⁰ für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R²⁰ der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,

X für -H, -OR²³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht,

R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen,

Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen,

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

4. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallverbindung aus Mangan- und Eisen-Komplexen ausgewählt ist.
5. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym auf einem Träger immobilisiert ist.
6. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallverbindung über reaktive Gruppen, die sich an der Oberfläche der Enzyme befinden, insbesondere über α -und ϵ -Aminogruppen, Carboxy-, Hydroxy- und Sulfhydryl-, Imidazol und phenolische Gruppen an das Enzym gebunden ist.

- 17 -

7. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Enzyms in an sich bekannter Weise durch Protein-engineering modifiziert ist.
8. Bleichsystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Enzyms in der Nähe der Bindungsstelle der Übergangsmetallverbindung eine positive Oberflächenladung aufweist.
9. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.
10. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Inhibierung der Farübertragung.
11. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Desinfektionsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/02920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 6	C11D3/386	C11D3/395	C11D3/39	C11D3/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 29 905 A (HENKEL KGAA) 20 February 1997 see page 4, line 6 - line 13 see page 6, line 28 - line 36 see claims 1-13	1,3-11
X	WO 95 07972 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 23 March 1995 see page 4, line 1 - page 5, line 29	1,2,4,6, 8-11
X	US 5 288 746 A (PRAMOD KAKUMANU) 22 February 1994 see column 1, line 41 - column 2, line 24 see column 5, line 50 - column 8, line 34	1,4,6,8, 9,11
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 1998

Date of mailing of the International search report

20/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentdaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. 1st Application No
PCT/EP 98/02920

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 244 594 A (FAVRE THOMAS L F ET AL) 14 September 1993 cited in the application see claims 1-9 see column 6, line 25 - column 7, line 29 -----	1,2,4,6, 8,9,11
X	WO 96 06157 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 29 February 1996 see page 15, line 19 - page 16, line 15 see claims 1-5 -----	1,2,4, 6-8,11
X	US 5 574 003 A (JOHNSTON JAMES P) 12 November 1996 see claim 1 -----	1,4,10
X	EP 0 553 608 A (PROCTER & GAMBLE) 4 August 1993 cited in the application see claims 1-19 -----	1,4,10
A	EP 0 717 103 A (CIBA GEIGY AG) 19 June 1996 see page 6, line 44 - page 7, line 4 -----	1,3,4, 9-11
A	EP 0 693 550 A (CIBA GEIGY AG) 24 January 1996 see page 8, line 29 - line 31 see claim 1 -----	1,3,4, 9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatinal Application No

PCT/EP 98/02920

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19529905 A	20-02-1997	WO EP	9707192 A 0845027 A	27-02-1997 03-06-1998
WO 9507972 A	23-03-1995	AU BR CA CZ EP HU JP PL SK US ZA	7695594 A 9407505 A 2168970 A 9600774 A 0719322 A 74484 A 9502753 T 313488 A 34696 A 5601750 A 9407141 A	03-04-1995 07-01-1997 23-03-1995 12-06-1996 03-07-1996 28-01-1997 18-03-1997 08-07-1996 09-07-1997 11-02-1997 15-03-1996
US 5288746 A	22-02-1994	EP JP MX	0603931 A 6234997 A 9400039 A	29-06-1994 23-08-1994 29-07-1994
US 5244594 A	14-09-1993	AU AU AU AU CA CA DE DE DE DE EP EP ES ES IN JP JP JP JP KR	622362 B 7712691 A 622363 B 7712791 A 2042736 A 2042738 A,C 69125309 D 69125309 T 69125310 D 69125310 T 0458397 A 0458398 A 2100924 T 2100925 T 172881 A 2613707 B 6269676 A 2042652 C 4270798 A 7065074 B 9501045 B	02-04-1992 21-11-1991 02-04-1992 21-11-1991 22-11-1991 22-11-1991 30-04-1997 03-07-1997 30-04-1997 03-07-1997 27-11-1991 27-11-1991 01-07-1997 01-07-1997 25-12-1993 28-05-1997 27-09-1994 09-04-1996 28-09-1992 12-07-1995 08-02-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 98/02920

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5244594 A		KR 9501046 B US 5246621 A		08-02-1995 21-09-1993
WO 9606157 A	29-02-1996	AU 3386695 A		14-03-1996
US 5574003 A	12-11-1996	EP 0537381 A AU 664716 B AU 2760992 A CA 2120776 A CN 1073202 A CN 1075501 A CZ 9400905 A DE 69129150 D EP 0538228 A ES 2114536 T FI 941708 A HU 67487 A JP 7500136 T MX 9205878 A PL 171617 B PT 100955 A WO 9308324 A WO 9315174 A		21-04-1993 30-11-1995 21-05-1993 29-04-1993 16-06-1993 25-08-1993 13-07-1994 30-04-1998 21-04-1993 01-06-1998 13-04-1994 28-04-1995 05-01-1995 30-04-1993 30-05-1997 30-11-1993 29-04-1993 05-08-1993
EP 0553608 A	04-08-1993	AU 4862693 A CA 2127096 A,C CN 1075502 A JP 7503278 T MX 9300514 A TR 26405 A WO 9315176 A US 5474576 A		07-07-1994 05-08-1993 25-08-1993 06-04-1995 29-07-1994 15-03-1995 05-08-1993 12-12-1995
EP 0717103 A	19-06-1996	AU 4046295 A BR 9505910 A CA 2165128 A GB 2296015 A JP 8231987 A US 5733341 A		20-06-1996 23-12-1997 16-06-1996 19-06-1996 10-09-1996 31-03-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 98/02920

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0693550	A 24-01-1996	AU 688520	B	12-03-1998
		AU 2711195	A	01-02-1996
		BR 9503400	A	27-02-1996
		CA 2154242	A	22-01-1996
		GB 2291440	A	24-01-1996
		JP 8067687	A	12-03-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr tales Aktenzeichen
PCT/EP 98/02920

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 6	C11D3/386	C11D3/395	C11D3/39	C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 29 905 A (HENKEL KGAA) 20. Februar 1997 siehe Seite 4, Zeile 6 – Zeile 13 siehe Seite 6, Zeile 28 – Zeile 36 siehe Ansprüche 1-13	1,3-11
X	WO 95 07972 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 23. März 1995 siehe Seite 4, Zeile 1 – Seite 5, Zeile 29	1,2,4,6; 8-11
X	US 5 288 746 A (PRAMOD KAKUMANU) 22. Februar 1994 siehe Spalte 1, Zeile 41 – Spalte 2, Zeile 24 siehe Spalte 5, Zeile 50 – Spalte 8, Zeile 34	1,4,6,8, 9,11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
1. Oktober 1998	20/10/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Richards, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/02920

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 244 594 A (FAVRE THOMAS L F ET AL) 14. September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-9 siehe Spalte 6, Zeile 25 - Spalte 7, Zeile 29	1,2,4,6, 8,9,11
X	WO 96 06157 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 29. Februar 1996 siehe Seite 15, Zeile 19 - Seite 16, Zeile 15 siehe Ansprüche 1-5	1,2,4, 6-8,11
X	US 5 574 003 A (JOHNSTON JAMES P) 12. November 1996 siehe Anspruch 1	1,4,10
X	EP 0 553 608 A (PROCTER & GAMBLE) 4. August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-19	1,4,10
A	EP 0 717 103 A (CIBA GEIGY AG) 19. Juni 1996 siehe Seite 6, Zeile 44 - Seite 7, Zeile 4	1,3,4, 9-11
A	EP 0 693 550 A (CIBA GEIGY AG) 24. Januar 1996 siehe Seite 8, Zeile 29 - Zeile 31 siehe Anspruch 1	1,3,4, 9-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	als Aktenzeichen
PCT/EP 98/02920	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19529905 A	20-02-1997	WO EP	9707192 A 0845027 A	27-02-1997 03-06-1998
WO 9507972 A	23-03-1995	AU BR CA CZ EP HU JP PL SK US ZA	7695594 A 9407505 A 2168970 A 9600774 A 0719322 A 74484 A 9502753 T 313488 A 34696 A 5601750 A 9407141 A	03-04-1995 07-01-1997 23-03-1995 12-06-1996 03-07-1996 28-01-1997 18-03-1997 08-07-1996 09-07-1997 11-02-1997 15-03-1996
US 5288746 A	22-02-1994	EP JP MX	0603931 A 6234997 A 9400039 A	29-06-1994 23-08-1994 29-07-1994
US 5244594 A	14-09-1993	AU AU AU AU CA CA DE DE DE DE DE EP EP ES ES IN JP JP JP JP KR	622362 B 7712691 A 622363 B 7712791 A 2042736 A 2042738 A,C 69125309 D 69125309 T 69125310 D 69125310 T 0458397 A 0458398 A 2100924 T 2100925 T 172881 A 2613707 B 6269676 A 2042652 C 4270798 A 7065074 B 9501045 B	02-04-1992 21-11-1991 02-04-1992 21-11-1991 22-11-1991 22-11-1991 30-04-1997 03-07-1997 30-04-1997 03-07-1997 27-11-1991 27-11-1991 01-07-1997 01-07-1997 25-12-1993 28-05-1997 27-09-1994 09-04-1996 28-09-1992 12-07-1995 08-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. sales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5244594 A		KR 9501046 B US 5246621 A	08-02-1995 21-09-1993
WO 9606157 A	29-02-1996	AU 3386695 A	14-03-1996
US 5574003 A	12-11-1996	EP 0537381 A AU 664716 B AU 2760992 A CA 2120776 A CN 1073202 A CN 1075501 A CZ 9400905 A DE 69129150 D EP 0538228 A ES 2114536 T FI 941708 A HU 67487 A JP 7500136 T MX 9205878 A PL 171617 B PT 100955 A WO 9308324 A WO 9315174 A	21-04-1993 30-11-1995 21-05-1993 29-04-1993 16-06-1993 25-08-1993 13-07-1994 30-04-1998 21-04-1993 01-06-1998 13-04-1994 28-04-1995 05-01-1995 30-04-1993 30-05-1997 30-11-1993 29-04-1993 05-08-1993
EP 0553608 A	04-08-1993	AU 4862693 A CA 2127096 A,C CN 1075502 A JP 7503278 T MX 9300514 A TR 26405 A WO 9315176 A US 5474576 A	07-07-1994 05-08-1993 25-08-1993 06-04-1995 29-07-1994 15-03-1995 05-08-1993 12-12-1995
EP 0717103 A	19-06-1996	AU 4046295 A BR 9505910 A CA 2165128 A GB 2296015 A JP 8231987 A US 5733341 A	20-06-1996 23-12-1997 16-06-1996 19-06-1996 10-09-1996 31-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr.	als Aktenzeichen
PCT/EP 98/02920	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0693550 A	24-01-1996	AU	688520 B	12-03-1998
		AU	2711195 A	01-02-1996
		BR	9503400 A	27-02-1996
		CA	2154242 A	22-01-1996
		GB	2291440 A	24-01-1996
		JP	8067687 A	12-03-1996